



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0070724
(43) 공개일자 2010년06월28일

(51) Int. Cl.

C02F 3/10 (2006.01) *B01D 39/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0129403

(22) 출원일자 2008년12월18일

심사청구일자 2008년12월18일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자

우승한

대전광역시 유성구 지족동 열매마을 104-1503호

수딕타 채터지

대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1, 한밭대학교
게스트하우스 202호

권혁윤

대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트
102-1504호

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

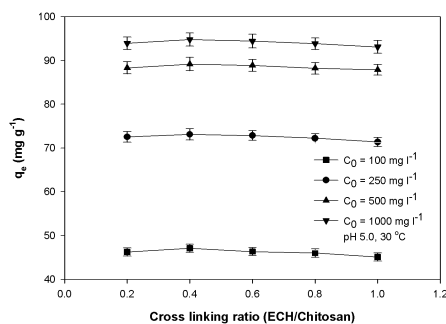
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 키토산과 황산수소나트륨을 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 키토산과 황산수소나트륨을 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 키토산 용액에 가교결합제 및 황산수소나트륨을 첨가한 강화된 표면개질 키토산 비드는 친환경적 흡착제로서 물속의 오염물질의 제거 효율을 증대시킬 수 있어 수많은 정수 및 폐수처리 산업에서 적용하고 있는 물속의 오염물질의 제거 및 분리 공정에 크게 기여할 것이다.

대표도 - 도1



(-▼-: 질산칼륨수용액 1000mg/ℓ, -▲-: 질산칼륨수용액 500mg/ℓ, -●-:

질산칼륨수용액 250mg/ℓ, -■-: 질산칼륨수용액 100mg/ℓ)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 MO-00-020(2008-5)

부처명 지식경제부

연구사업명 산학협력중심대학 기술개발과제

연구과제명 음용수 내 질산성 질소 제거를 위한 키토산 비드 개발

주관기관 한밭대학교

연구기간 2008년09월01일~2009년08월31일

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 키토산 분말을 아세트산 용액에 용해하는 단계;
 b) 상기 a) 단계의 키토산 용액을 유기용매와 수산화나트륨의 겔화 용액에 떨어뜨려 키토산 비드를 제조하는 단계; 및
 c) 상기 b) 단계의 키토산 비드에 황산수소나트륨 수용액에 첨가하여 표면이 개질된 키토산 비드를 수득하는 단계;
- 를 포함하는 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 b) 단계 후 키토산 비드는 수산화나트륨과 가교결합제가 첨가된 용액에 교반하는 단계를 더 포함하는 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,
 상기 가교결합제는 에피클로로하이드린, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글루타르알데히드, 벤조퀴논, 포스포러스 옥시클로라이드, 말릭 안하이드리드 및 이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 이상인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 가교결합제는 a) 단계의 키토산 100중량부에 대하여 10 내지 100중량부인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 b) 단계의 유기용매는 탄소수 1 내지 7의 저급알코올이고, 상기 겔화 용액은 a) 단계의 키토산 용액 100중량부에 대하여 50 내지 500중량부인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 c) 단계의 황산수소나트륨 수용액은 농도가 0.001 내지 10mM인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에 있어서,
 상기 키토산 용액 : 겔화 용액 : 수산화나트륨과 가교결합제가 첨가된 용액 : 황산수소나트륨 수용액은 1 내지 2 : 0.5 내지 5 : 0.5 내지 1 : 0.5 내지 1의 중량비인 수처리용 비드의 제조방법.

청구항 8

제 2항에 있어서,
 상기 수산화나트륨과 가교결합제가 첨가된 용액은 20 내지 60℃에서 교반이 이루어지는 수처리용 비드의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키토산과 황산수소나트륨을 함유하는 수처리용 비드 및 이의 제조방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 키토산 용액에 가교결합제 및 황산수소나트륨을 첨가하여 강화된 표면개질 키토산 비드의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 질산성 질소는 비료의 과다 사용, 산업폐수 등에 의해 토양, 지하수, 농작물 등에 심각한 오염을 유발시키고 하천과 호소의 부영양화를 초래하는 대표적인 수질오염 물질이다. 질산 이온이 과잉으로 존재하는 물을 마시면 청색증을 야기하게 되므로 국내외에서는 음용수 기준 10ppm 이하로 규제하고 있다. 특히 국내 지하수 수질조사에 의하면 전국의 10,824개소 (2008, 환경부) 중 약 4% 정도가 오염되어 있으며, 농어촌 지역의 40%가 질산성 질소로 오염되어 있다고 보고한 바 있다.

[0003] 질산성 질소로 오염된 지하수나 폐수의 처리를 위한 방법으로는 생물학적 처리, 고도 산화, 막분리, 전기화학적 처리, 흡착 제거 등이 주로 사용되어 왔다. 이러한 기술들의 경우 고도의 운전 기술이나 고가의 재료비가 필요한 단점을 가지고 있다. 예를 들어 지하수 개발 시 질산성 질소로 오염된 경우 특별히 처리하여 사용하기 보다는 폐공화시켜 버려 지하수 개발 비용이 고스란히 낭비되고 있는 실정이다. 따라서 최근에 간이상수도과 같은 환경문제가 대두됨으로 인해 저가의 환경 친화적인 흡착제의 개발이 요구되는 실정이다.

[0004] 키토산은 지구상에서 연간 1,000 억톤 이상 생산되는 것으로 추산되는 생물자원으로, 이미 상업적으로 시판되고 있는 키토산은 아미노 글루코즈 단위로 구성되는 N-아세틸 아미노 글루코즈를 기본 단위체로 하여 N-아세틸기의 알칼리성 비누화를 거친 키틴을 출발물질로 한다.

[0005] 키틴에서 화학적 혹은 생물학적 처리로 아세틸기를 떼어내면 유리아미노기(-NH₂)로 바뀌게 되며, 이렇게 형성된 글루코사민의 피라노즈 단위체가 무수히 β-1,4 결합으로 연결된 천연 고분자이다. 상업적으로 이용되는 키토산은 주로 60 내지 90%의 탈아세틸화도를 가지며, 평균중합도(Mean degree of polymerization)가 500 내지 10,000의 범위를 가진다.

[0006] 이미, 키토산((1-4)-2-아미노-데옥시-β-D-글루칸)은 많은 아민기를 포함하고 있는 기능성 고분자로서, 생체 흡수성 봉합사, 인공피부(Korean Journal of polymer, vol.14, No.5, p527-533(1990), Korean Journal of polymer, vol.14, No.4, p385-391(1990)), 면역부활제, 항콜레스테롤제, 종양전이 저해제, 약물전달용 매체(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol.36, No.2, p24-256(1998), Journal of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol.36, No.3, p484-490(1998), Carbohydrate polymer, Vol.31, p141-148(1996)) 등의 의약분야, 보습제, 피막형성제(Korean Journal of Food Science and Technology, Vol.24, No.6, p574-580(1992)), 감촉개량제 등의 화장품분야, 증점제, 기능성 첨가제(식품 & 개발, Vol.33, No.3, p36(1998)) 등의 식품분야, 항균/항곰팡이제(고분자 논문집, Vol.53, No.1, p70-76(1996), The Chemical Society of Japan, p48-53(1996), Polymer Bulletin, 38, p387-393(1997)), 응집제(수처리기술(日), Vol.38, No.11(1997), Bioindustry(1996)) 등의 환경분야에서 많은 연구가 되고 있는 천연 생분해성 소재이다.

[0007] 특히 키토산은 환경 친화적인 천연다당류로서 표면에 풍부한 아미노 작용기로 인해 저가 천연 흡착제 중에서 단위 질량 당 최대의 음이온을 흡착할 수 있는 능력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다(Prog. Polym. Sci., Vol. 30, pp. 38-70(2005)). 또한 갑각류 폐기물로부터 대량으로 원료를 공급받을 수 있어 저렴한 비용으로 생산될 수 있다. 그러나 키토산은 불용성 분말 형태이므로 실제 흡착 공정에 적용하기 어려운 단점이 있고, 이를 극복하기 위하여 비드를 제작하여 사용하고자 시도되고 있으나 강도가 약하고 일부는 흡착점의 감소로 인해 흡착능이 줄어드는 단점이 있다. 따라서 기존의 일반 키토산 비드 및 가교결합제로 강화된 비드에 대해 음이온에 대한 흡착 성능을 최대한 증가시킬 수 있는 방법이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 이에, 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 발명된 것으로, 질산성 질소와 같은 물속의 음이온성 이온 오염물질을 제거하기 위한 흡착제 비드로서 키토산 용액에 황산수소나트륨을 첨가하여 키토산의 표면을 개질함으

로써, 키토산 비드의 표면전하를 증가시키고 음이온성 이온의 제거효율을 증대시킬 수 있는 친환경적인 키토산 과 황산수소나트륨을 함유하는 수처리용 흡착 비드 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

- [0009] 본 발명은 가교결합제를 사용하여 키토산 비드의 강도를 강화하고 화학적 표면개질을 통하여 흡착성능을 최대화하여 상업화 가능한 우수한 키토산 비드를 제공한다.
- [0010] 본 발명은 물속에 있는 유해한 음이온성 이온의 제거를 위한 신규의 표면개질 키토산 비드의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0012] 본 발명은
- [0013] a) 키토산 분말을 아세트산 용액에 용해하는 단계;
- [0014] b) 상기 a) 단계의 키토산 용액을 유기용매와 수산화나트륨의 겔화 용액에 떨어뜨려 키토산 비드를 제조하는 단계; 및
- [0015] c) 상기 b) 단계의 키토산 비드에 황산수소나트륨 수용액에 첨가하여 표면이 개질된 키토산 비드를 수득하는 단계;
- [0016] 를 포함하는 수처리용 비드의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 상기 a) 단계의 키토산은 키토산 분말로 1 내지 5% 아세트산 용액에 넣어 최종 0.5 내지 5%의 키토산 용액이 되도록 용해한 키토산 용액을 미리 준비하여 사용한다.
- [0018] 상기 비드 제조를 위한 b) 단계의 겔화 용액은 상기 겔화 용액은 겔화 용액 총 중량에 대하여 수산화나트륨 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 수산화나트륨 10 중량%, 저급알코올 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 메탄올 50 중량% 및 나머지는 증류수 30 내지 50 중량%로 제조한다.
- [0019] 상기 겔화 용액은 a) 단계의 키토산 용액 100중량부에 대하여 50 내지 500중량부로 사용하며 첨가되는 양은 비드의 제조에 따라 조절하여 사용가능하다.
- [0020] 상기 비드의 강화를 위해 상기 b) 단계 후 키토산 비드는 수산화나트륨과 가교결합제가 첨가된 용액에 교반하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 가교결합제는 에피클로로하이드린, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 글루타르알데히드, 벤조퀴논, 포스포러스 옥시클로라이드, 말릭 안하이드리드, 이소시아네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 이상으로 바람직하게는 에피클로로하이드린을 사용한다. 에피클로로하이드린 가교결합제는 키토산의 아민기를 반응에 참여시키지 않고 가교를 형성시킴으로써 음이온의 흡착점 손실을 막을 수 있는 효과가 있으며, 키토산 비드를 0.1 내지 2 노르말 수산화나트륨 용액에 넣고 에피클로로하이드린을 키토산 100중량부에 대하여 10 내지 100중량부를 사용하며 바람직하게는 키토산 100중량부에 대하여 20 내지 60 중량부이며, 키토산 비드의 특성에 따라 최적 농도로 사용한다. 상기 가교결합제의 농도가 10 중량부 미만에서는 가교결합이 완전하게 일어나지 않아 흡착성능이 낮으며, 100 중량부가 초과되는 농도에서는 가교 정도가 높아 질산성 질소 이온의 접근성을 떨어뜨려 흡착성능이 감소한다. 상기 비드 강화는 60℃에서 2시간 내지 12시간 교반하여 강화된 비드를 수득한다. 예를 들어, 1N 수산화나트륨 용액에 에피클로로하이드린을 키토산 100 중량부 대비 20, 40, 60, 80, 및 100 중량부가 되도록 첨가하여 제조된 비드의 질산성 질소 이온 흡착농도는 증가하는 것을 확인하였다. 그 결과는 도 1을 참조한다.
- [0021] 상기 c) 단계의 황산수소나트륨 수용액은 키토산의 표면전하를 증가 시키는 효과가 있으며, 0.001 내지 10mM 농도인 것을 사용하며 바람직하게는 0.005 내지 1mM 농도이며, 키토산 비드의 키토산 함유량에 따라 최적 농도를 조절하여 사용가능하다. 상기 황산수소나트륨의 농도가 0.001mM 미만일 경우 첨가량이 너무 적어 표면 전하의 향상 효과가 작으며, 1mM 초과할 경우 추가로 첨가되는 황산수소나트륨의 효과가 크게 나타나지 않는다.
- [0022] 또한, 본 발명의 황산수소나트륨으로 표면 개질된 키토산 비드는 흡착의 pH 범위가 넓은 장점이 있다. 상기 pH 4 내지 7의 범위에서는 일반 무처리 또는 강화 키토산 비드에서 보다 황산수소나트륨으로 표면 개질된 키토산 비드가 높은 음이온 제거 효과가 있으며, 그 결과는 도 3을 참조한다.
- [0023] 상기 키토산 용액 : 겔화 용액 : 수산화나트륨과 가교결합제가 첨가된 용액: 황산수소나트륨 수용액은 1 내지 2 : 0.5 내지 5 : 0.5 내지 1 : 0.5 내지 1의 중량비로 혼합하며 20 내지 60℃에서 6 내지 24 시간 교반하여

표면이 개질된 키토산 비드를 용이하게 수득할 수 있으며 여기게 한정되는 것은 아니다.

효 과

- [0024] 이상에서 살펴 본 바와 같이, 본 발명의 표면 개질된 키토산 비드는 기존의 일반 키토산 비드 및 가교화된 키토산 비드 보다 물 속 음이온 제거에 상당한 효과가 있어 물속 오염물질의 처리 목표 달성 및 비용 절감 효과를 기대할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 표면 개질된 키토산 비드는 갑오징어의 뼈나 게 등에 존재하고 있는 키토산을 이용한 폐자원 활용의 친환경적인 흡착제로서 향상된 흡착 효과로 흡착제의 사용량을 절감하고 유해성 음이온 제거 효율을 증대시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 표면 개질된 흡착제는 키토산의 표면전하의 증가로 물속 음이온의 제거속도와 음이온 제거율이 향상되어 소량 첨가해도 음이온의 흡착 효과가 뛰어나며, 응집 pH 범위가 넓어 수많은 수처리 산업 및 화학산업 등에서 적용하고 있는 물속 음이온의 제거 및 분리 공정에 크게 기여할 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 발명은 하기 실시예 및 실험예에 의하여 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이러한 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0028] **[제조예 1] 무처리(일반) 키토산 비드의 제조**
- [0029] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300 ml에 넣고 증류수를 넣고 최종 1ℓ를 제조하였다. 이 용액을 진탕배양기에 넣고 하루 동안 150rpm, 25℃에서 용해시켰다. 키토산 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 완성된 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.
- [0030] **[제조예 2] 황산수소나트륨(NaHSO_4) 첨가제를 이용한 표면개질 키토산 비드 제조**
- [0031] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300ml에 넣고 증류수를 넣고 최종 1ℓ를 제조하였다. 이 용액을 진탕배양기에 넣고 하루 동안 150rpm, 25℃에서 용해시켰다. 키토산 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 제조된 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 메탄올을 제거하였다. 제조된 키토산 비드를 0.1mM 황산수소나트륨(NaHSO_4) 용액 500ml에 넣고 50℃에서 24시간동안 반응시켜 표면개질된 키토산 비드를 획득하였다. 완성된 표면개질된 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.
- [0032] **[제조예 3] 에피클로로하이드린 가교결합제를 이용한 강화 키토산 비드 제조**
- [0033] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300 ml에 넣고 증류수를 넣고 최종 1ℓ를 제조하였다. 이 용액을 진탕배양기에 넣고 하루 동안 150rpm, 25℃에서 용해시켰다. 키토산 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 키토산 비드를 1N 수산화나트륨 용액 500 ml에 넣고 에피클로로하이드린을 키토산 대비 40% 첨가하여 60℃에서 6시간 교반하여 강화된 비드를 제조하였다. 제조된 강화 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 에피클로로하이드린을 제거하였다. 완성된 키토산 비드는 증류수에 넣어 보관하였다.
- [0034] **[제조예 4] 황산수소나트륨(NaHSO_4) 첨가제를 이용한 표면개질 강화 키토산 비드 제조**
- [0035] 키토산 분말 10g을 5% 아세트산 용액 300ml에 넣고 증류수를 넣고 최종 1ℓ를 제조하였다. 이 용액을 진탕배양기에 넣고 하루 동안 150rpm, 25℃에서 용해시켰다. 키토산 용액을 주사기에 넣고 수산화나트륨 10%, 메탄올 50%, 증류수 40%로 구성된 겔화 용액에 떨어뜨려 비드를 제조하였다. 키토산 비드를 1N 수산화나트륨 용액 500 ml에 넣고 에피클로로하이드린을 키토산 대비 40% 첨가하여 60℃에서 6시간 교반하여 강화된 비드를 제조하였다. 강화 키토산 비드를 거름종이에 여과하고 증류수로 수차례 세척하여 잔여 수산화나트륨과 에피클로로하이드린을 제거하였다. 제조된 강화 키토산 비드를 0.1mM 황산수소나트륨(NaHSO_4) 용액 500ml에 넣고 50℃에서 24시간동안 반응시켜 표면개질된 강화 키토산 비드를 획득하였다. 완성된 표면개질된 강화 키토산 비드는 증

류수에 넣어 보관하였다.

[실험예]

질산성 질소 이온의 흡착 실험

흡착 대상 용액은 질산칼륨(KNO₃) 수용액을 25 내지 1000mg/ℓ 농도로 첨가하여 제조하였다. 질산성 질소 용액의 흡착 실험을 실시할 경우 상기 제조에 1 내지 4에서 제조된 무처리(일반) 키토산 비드, 표면 개질된 키토산 비드, 강화된 키토산 비드와, 표면개질 강화 키토산 비드 1g을 100ml 플라스크에 넣고 질산성 질소 용액을 50ml 첨가한 후 150 rpm과 50℃에서 흡착 반응을 진행시켰다. 질산성 질소의 농도는 Suppressed CD detector를 장착한 790 Personal Ion Chromatography를 이용하여 분석하였다.

[실험예 1] 가교결합제 농도에 따른 질산성 질소 이온 흡착 효과

상기 제조예 3에서와 같이 가교결합제로서 에피클로로하이드린의 농도를 키토산 대비 20%, 40%, 60%, 80%, 100%의 농도로 첨가하여 제조한 강화 비드를 이용하여 질산성 질소 이온의 흡착 효과를 조사하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 가교결합제를 첨가한 모든 경우에 있어 상기 제조예 1의 무처리(일반) 키토산 비드에 비해 질산성 질소 이온의 흡착효과가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히 도 1에서 보는 바와 같이 40% 농도로 첨가한 경우가 다른 농도보다 다소 더 높은 흡착 효과를 얻었다. 또한, 에피클로로하이드린을 사용함으로써 비드의 강도도 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 음이온의 흡착 효율도 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[실험예 2] 황산수소나트륨의 농도에 따른 질산성 질소 이온 흡착 효과

질산칼륨 500mg/ℓ의 용액 50ml를 포함하는 플라스크에 제조예 1 및 3에서 제조된 비드 즉, 일반 키토산 비드 및 강화 키토산 비드에 표면개질제로서 상기 비드 1g에 황산수소나트륨의 농도를 0 내지 5mM이 되도록 제조한 후 질산성 질소 이온의 흡착 효과를 조사하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 황산수소나트륨 0.001 내지 5mM의 모든 경우에 대해 질산성 질소 이온의 흡착 농도가 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 특히 일반 키토산 비드 뿐만 아니라 강화 비드에서 모두 황산수소나트륨을 0.1mM로 표면개질한 경우 흡착 능력이 최대가 되는 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, 강화된 키토산 비드의 경우 무처리에서는 88mg/g의 질산성 질소가 흡착되었으나, 0.1mM로 표면개질된 비드는 92mg/g으로 증가하였다. 0.1mM로 표면개질된 비드를 건조하여 증류수에 넣고 제타퍼텐셜을 측정한 결과 38.5mV로 무처리의 30.1mV보다 증가하였다. 이와 같이 표면 개질된 비드의 질산성 질소 흡착능의 증가는 표면개질제 처리에 의한 표면의 전하 증가에 기인함을 나타내는 것이라 할 수 있었다.

[실험예 3] 질산성 질소 이온 흡착에의 pH 영향

질산칼륨 500mg/ℓ의 용액 50ml를 포함하는 플라스크에 제조예 1 내지 4에서와 같이 제조된 무처리(일반) 키토산 비드, 표면 개질된 키토산 비드, 강화된 키토산 비드와, 표면개질 강화 키토산 비드를 1g 첨가한 후 pH를 3에서 8까지 달리하여 질산성 질소 이온의 흡착 효과를 조사하였다. 도 3에서 보는 바와 같이 pH가 증가할수록 표면 전하의 증가로 인한 질산성 질소 이온의 흡착이 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. pH 4 내지 7의 범위의 모든 영역에서 표면개질된 키토산 비드 및 표면개질 강화 키토산 비드가 무처리의 키토산 비드 및 강화된 키토산 비드보다 더 질산성 질소 흡착 효과가 우수하였다. 특히 pH 6 부근에서 표면개질의 효과가 우수함을 보였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 에피클로로하이드린 첨가 농도에 따른 질산성 질소 흡착 농도를 나타내는 그래프이다.

(-▼-: 질산칼륨수용액 1000mg/ℓ, -▲-: 질산칼륨수용액 500mg/ℓ, -●-: 질산칼륨수용액 250mg/ℓ, -■-: 질산칼륨수용액 100mg/ℓ)

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 황산수소나트륨의 첨가 농도에 따른 질산성 질소 흡착 농도를 나타내는 그래프이다.

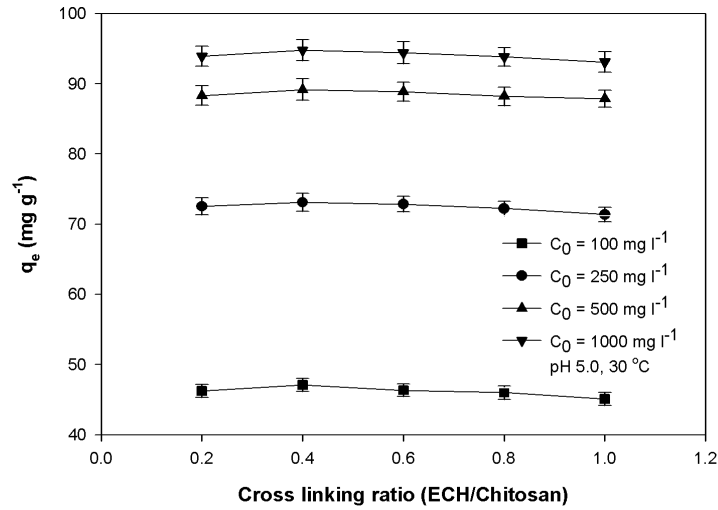
(-●-: 제조예 1, -■-: 제조예 3)

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 pH 변화에 따른 다양한 키토산 비드의 질산성 질소 흡착 농도를 나타내는 그래프이다.

[0050] (-▼-: 제조예 1, -▲-: 제조예 2, -●-: 제조예 3, -■-: 제조예 4)

도면

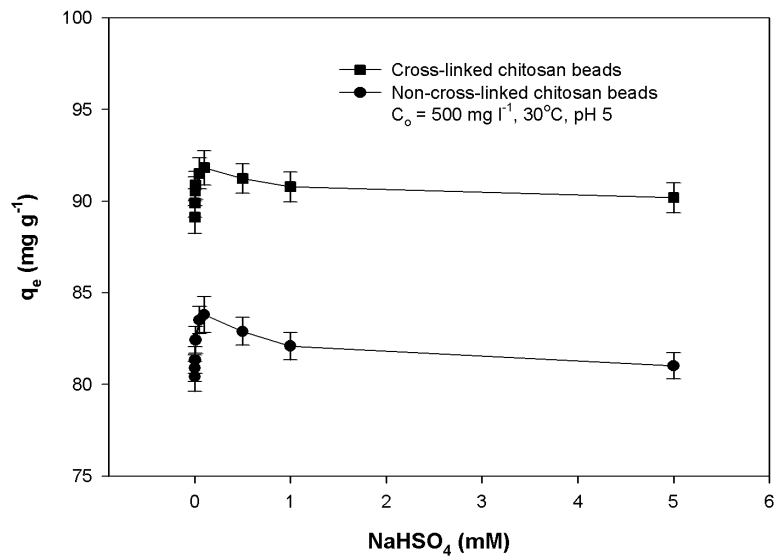
도면1



(-▼-: 질산칼륨수용액 1000mg/ℓ, -▲-: 질산칼륨수용액 500mg/ℓ, -●-:

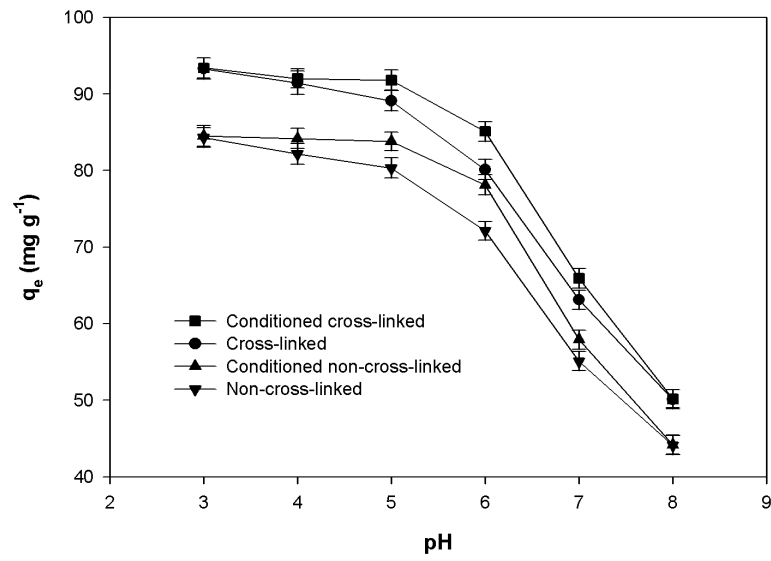
질산칼륨수용액 250mg/ℓ, -■-: 질산칼륨수용액 100mg/ℓ)

도면2



(-●-: 제조예 1, -■-: 제조예 3)

도면3



(-▼-: 제조예 1, -▲-: 제조예 2, -●-: 제조예 3, -■-: 제조예 4)